



AUSLEGESCHRIFT 1 140 920

U 4778 IV b/12 o

ANMELDETAG: 5. SEPTEMBER 1957

BEKANNTMACHUNG

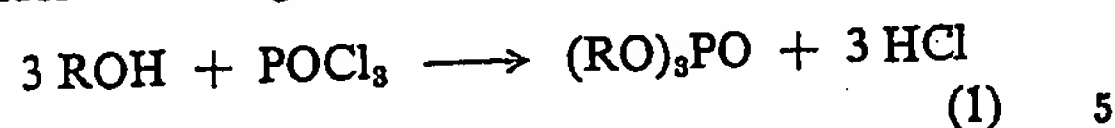
DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 13. DEZEMBER 1962

1

Triorganophosphate lassen sich entsprechend folgender Gleichung

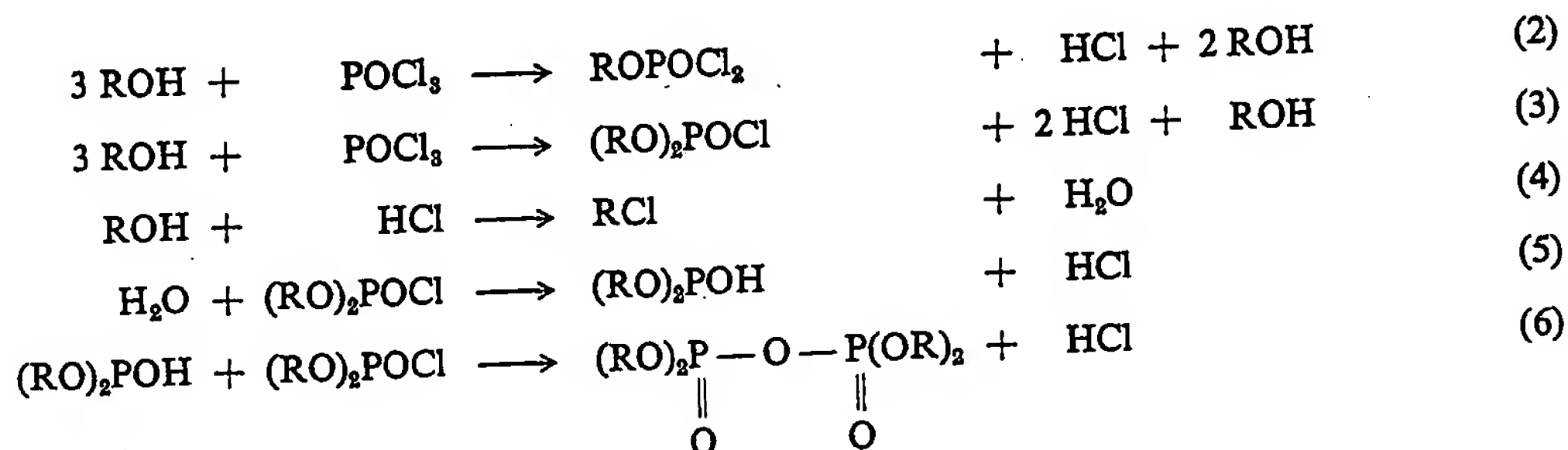


herstellen, in der R einen Alkylrest bedeutet.

Es ist bekannt, daß bei Umsetzungen nach Gleichung (1) höhere Ausbeuten an Triorganophosphaten durch Zugabe von tertiären Aminen, wie Pyridin, zu der Reaktionsmischung erhalten werden. Die tertiären Amine verbinden sich mit dem bei der Umsetzung gebildeten Chlorwasserstoff zu einem Salz und die größere Ausbeute an Triorganophosphaten ist auf die Entfernung eines der Reaktionsprodukte zurückzuführen. Es wurde jedoch festgestellt, daß die Verwendung von tertiären Aminen infolge ihrer hohen Kosten und der mit Rückgewinnung aus den Salzen verbundenen Kosten wirtschaftlich nicht tragbar ist.

Gemäß einem anderen bekannten Verfahren wird die Ausbeute der nach Gleichung (1) hergestellten Triorganophosphate durch Zugabe von Katalysatoren, z. B. Metallhalogeniden oder -sulfaten, zu der Reaktionsmischung erhöht.

Die bekannten Verfahren zur Herstellung von Triorganophosphaten unter Verwendung von Katalysatoren haben unter anderem den Nachteil, daß die Ausbeute gering ist, toxische Tetraalkylpyrophosphate als Nebenprodukte erzeugt werden, die Reaktionsgefäße durch den Katalysator angegriffen werden, das Ausgangsmaterial nur zu einem geringen Teil umgewandelt wird und außerdem beim Arbeiten mit Aluminiumchlorid als Katalysator stabile und unerwünschte Komplexe oder gallertartige Niederschläge gebildet werden.



Diese Nebenprodukte verringern nicht nur die Ausbeute an dem gewünschten Produkt und den Wirkungsgrad der Umsetzung, sondern sind häufig auch schwierig abzutrennen. Wenn es sich um niedere Alkylderivate handelt, können die chlorierten Derivate

in Gegenwart einer wäßrigen Base zu den entsprechenden Phosphorsäuren hydrolysiert werden.

Diese Säuren können mit einem Alkalimetallhydroxyd neutralisiert und aus den Trialkylphosphaten ausgewaschen werden. Bei Derivaten mit höherem Mole-

209 747/333

Verfahren zur Herstellung
von Orthophosphorsäureestern

Anmelder:

Union Carbide Corporation,
New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Dr.-Ing. A. v. Kreisler,
Dr.-Ing. K. Schönwald und Dr.-Ing. Th. Meyer,
Patentanwälte, Köln 1, Deichmannhaus

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 6. September 1956 (Nr. 608 192)

Michael John O'Connor, Euclid, Ohio,
und William Kenneth Detweiler, Westfield, N. J.
(V. St. A.),

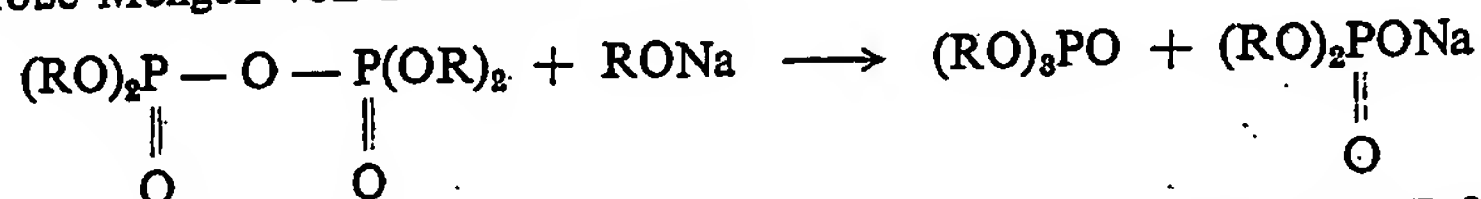
sind als Erfinder genannt worden

2

Die folgenden Gleichungen erläutern diese Bildung von unerwünschten Nebenprodukten, die erfolgt, wenn die Umsetzung entsprechend Gleichung (1) entweder ohne Katalysator oder in Gegenwart von einem der vorstehend genannten Katalysatoren, mit Ausnahme von Magnesiumchlorid, durchgeführt wird.

kulargewicht versagt dieses Waschverfahren jedoch häufig.

Gemäß einem anderen bekannten Verfahren werden die bei der Umsetzung entsprechend den Gleichungen (2) bis (6) erzeugten Nebenprodukte nach beendeter Umsetzung durch Zugabe von Alkalimetallhydroxyd zur Reaktionsmischung abgetrennt. Anschließend wird das erwünschte Produkt aus der Reaktionsmischung abdestilliert. Dieses Verfahren läßt sich nur schwer durchführen, weil große Mengen von Salzen der ver-

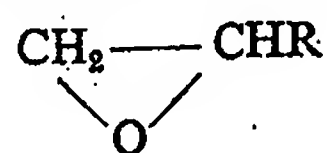


Durch dieses Verfahren wird ein Teil der Nebenprodukte nutzbar gemacht, aber das gebildete Natriumsalz erschwert die Abtrennung des erwünschten Produktes aus der Reaktionsmischung durch Destillation.

Im Gegensatz zu bekannten Verfahren wird bei dem Verfahren gemäß der Erfindung eine höhere Ausbeute an Triorganophosphaten erhalten, eine größere Menge des Ausgangsmaterials wird umgewandelt und es bilden sich weniger Nebenprodukte, insbesondere Tetraalkylphosphate. Außerdem werden die Reaktionsgefäße weniger angegriffen, und es bilden sich keine stabilen Komplexe oder gallertartigen Niederschläge.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Orthophosphorsäureestern aus primären, aliphatischen, einwertigen Alkoholen und Phosphoroxychlorid in Gegenwart eines Metallhalogenidkatalysators bei erhöhter Temperatur zeichnet sich dadurch aus, daß primäre, aliphatische, einwertige Alkohole, deren Alkylrest 4 bis 13 Kohlenstoffatome enthält, mit Phosphoroxychlorid in Gegenwart von Titan-tetrachlorid umgesetzt werden.

Es ist bekannt, halogensubstituierte organische Phosphorsäureester, Phosphanate, Amidophosphate und Amidophosphonate dadurch herzustellen, daß man bei einer Temperatur zwischen 20 und 100°C in Gegenwart eines Halogenids des Titans oder Zirkoniums als Katalysator Phosphoroxychlorid oder -bromid oder ein organisches Derivat derselben mit einer Alkylenoxydverbindung der Formel

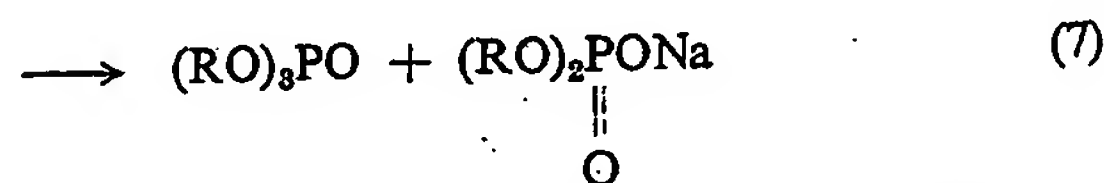


umsetzt, in der R ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest oder einen chlor- oder bromsubstituierten Alkylrest darstellt.

Diese Arbeitsweise führt zur Bildung halogensubstituierter Verbindungen. Durch den erfindungsgemäßen Einsatz primärer, einwertiger, aliphatischer Alkohole läßt sich die bei der bekannten Umsetzung von Alkylenoxyden auftretende Bildung von Halogenalkylestern vermeiden, wobei gleichzeitig ein neuer Weg aufgezeigt wird, um von ihm Vergleich zu den Alkylenoxyden viel leichter zugänglichen Alkoholen zu nicht halogenierten Estern zu gelangen. Dieser Erfolg muß als überraschend angesehen werden, da zunächst nicht einzusehen war, weshalb durch das in beiden Fällen eingesetzte typische Halogen-Übertragungsmittel Phosphoroxychlorid bei dem bekannten Verfahren in die Alkylengruppe Chlor eingeführt wurde, während beim Verfahren der Erfindung keine Substitution am Alkylrest des Alkohols auftrat.

schiedenen Phosphorsäuren vorhanden sind, die sich im Destillationsgefäß ansammeln und den Destillationsvorgang stören.

Bei der Umsetzung von Alkohol mit Phosphoroxychlorid können die entsprechend Gleichung (6) gebildeten Verunreinigungen durch Behandlung mit dem Natriumalkoholat des verwendeten Alkohols entfernt werden. Die Verunreinigungen und das Alkoholat reagieren entsprechend der Gleichung:



Die Umsetzung nach der Erfindung verläuft dementsprechend unter Abspaltung des im Phosphoroxychlorid enthaltenen Chlors in Form von Chlorwasserstoff, während beim bekannten Verfahren das Chlor des Phosphoroxychlorids in den Phosphorsäureester eintritt.

Ein besonderer Vorteil des neuen Verfahrens ergibt sich dadurch, daß nunmehr Phosphorsäureester höherer Alkohole zugänglich waren, deren Herstellung nach dem bekannten Verfahren kaum technisch durchführbar war, da entsprechende höhere Alkylenoxyde im technischen Maßstab nicht hergestellt werden. Das gilt beispielsweise für isomere Tributylphosphate und Tri-(2-äthylhexyl)-phosphate.

Die Menge des gemäß der Erfindung als Katalysator verwendeten Titan-tetrachlorids ist nicht kritisch. So können 0,01 bis 5, vorzugsweise aber 0,1 bis 1 Teil Titan-tetrachlorid auf 100 Teile der aus der obengenannten organischen Oxyverbindung, Phosphoroxychlorid und Titan-tetrachlorid bestehenden Reaktionsmischung verwendet werden. Die Reaktionsmischung kann auch größere Mengen von Titan-tetrachlorid enthalten, ohne daß sich aber hierdurch ein entsprechender Vorteil ergibt.

Bei Umsetzung von primären Alkoholen mit 8 Kohlenstoffatomen, z. B. 2-Äthylhexanol, wird folgendermaßen gearbeitet:

Tabelle 1

	wirksam	bevorzugt
Erste Stufe: Zusatz von 2 Mol* Alkohol zu POCl ₃		
Temperatur, °C ...	-10 bis 30	20
Zeit, Stunden ...	1 bis 4	3
Druck, mm Hg ...	300 bis 760	400
Zweite Stufe:		
Zusatz von 2,7 Mol* Alkohol zu POCl ₃		
Temperatur, °C ...	20 bis 100	35
Zeit, Stunden ...	0,5 bis 2,0	1
Druck, mm Hg ...	20 bis 100	30
Dritte Stufe: Reaktion		
Temperatur, °C ...	60 bis 150	100
Zeit, Stunden ...	6 bis 18	12
Druck, mm Hg ...	**	30
Gesamtverhältnis von Alkohol zu POCl ₃ auf Molbasis	3 : 1 bis 6 : 1	4,7 : 1

*) Bei einem Molverhältnis von Alkohol:POCl₃ von 4,7:1.

**) Druck ist so eingestellt, daß der Alkohol bei der gewünschten Temperatur zurückfließt.

In der folgenden Tabelle 2 sind Werte zusammengestellt, die einige von den Vorteilen des erfindungsgemäßen Verfahrens bei der Herstellung von Tri-

(2-äthylhexyl)-phosphat aus 2-Äthylhexanol und Phosphoroxychlorid erläutern.

Tabelle 2

	Beispiel				
	I	II	III	IV	V
Art des Katalysators	ohne	AlCl ₃	MgCl ₂	ZnCl ₂	TiCl ₄
Katalysatorkonzentration, Gewichtsprozent ...	0	0,14	0,10	0,14	0,19
Reaktionsdauer, Stunden	10,5	11	11	13,25	10
Molverhältnis, ROH/POCl ₃	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7
Ausbeute, bezogen auf das Phosphoroxychlorid, Gewichtsprozent					
Tri-(2-äthylhexyl)-phosphat	75,2	87,6	88,7	76,7	94,8
Tetra-(2-äthylhexyl)-pyrophosphat	13,7	9,2	0	6,5	0,9
Di-(2-äthylhexyl)-chlorophosphat	7,5	0,6	0,2	2,8	0,6
Di-(2-äthylhexyl)-phosphorsäure	1,3	1,7	11,4	6,4	6,9*

*) Die Menge von über 100% ist auf einen kleinen Fehler in der Analyse zurückzuführen.

Beispiel

Bei einem Druck von 400 mm Hg und einer Temperatur von 20°C werden 1042 g (8 Mol) 2-Äthylhexanol während 3 Stunden zu 613,5 g (4 Mol) Phosphoroxychlorid gegeben, das 5,95 g (0,031 Mol) Titan-tetrachlorid enthält. Die Reaktion wird in einem mit Glas verkleideten 5-l-Kessel, der mit Thermometer, Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler sowie einer geeigneten, mit einer Ausfrier-tasche geschützten Vakuum-anlage versehen ist, durchgeführt. Anschließend wird der Druck auf 30 mm Hg verringert, die Temperatur auf 35°C erhöht, und es werden 1406 g (10,8 Mol) 2-Äthylhexanol während 40 Minuten zu-

gegeben.
Die Reaktionstemperatur wird langsam erhöht, um die Umsetzung so lange in Gang zu halten, bis keine weitere Reduktion des Säuregrades mehr erfolgt. Hierzu sind 10 Stunden bei 99°C erforderlich. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 2342 g Rohprodukt mit den folgenden Eigenschaften erhalten:

Spezifisches Gewicht bei 20°C/20°C	0,891	50
Farbe, Pt-Co (APHA)*	10	
Säuregrad (m/Äquiv./g)	0,137	

* Vergl. "Standard Methods for the Examination of Water and SEWAGE", 9. Ausgabe (1946), S. 14—15, Herausgeber: The American Public Health Association und The American Water Wastes Association.

Gemäß Analyse hat das Rohprodukt die folgende Zusammensetzung:

	Gewichtsprozent
Chlorwasserstoff	—
Di-(2-äthylhexyl)-chlorophosphat	0,3
Di-(2-äthylhexyl)-phosphorsäure	3,4
2-Äthylhexanol	33,0
Tetra-(2-äthylhexyl)-pyrophosphat	0,9
2-Äthylhexylchlorid	1,3
Tri-(2-äthylhexyl)-phosphat	61,1
Rest	—

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Orthophosphorsäureestern aus primären, aliphatischen, einwertigen Alkoholen und Phosphoroxychlorid in Gegenwart eines Metallhalogenidkatalysators bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß primäre aliphatische einwertige Alkohole, deren Alkylrest 4 bis 13 Kohlenstoffatome enthält, mit Phosphoroxychlorid in Gegenwart von Titan-tetrachlorid umgesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als primärer Alkohol 2-Äthylhexanol verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 1 Teil Titan-tetrachlorid auf 100 Teile der Reaktionsmischung verwendet werden.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Patentschrift Nr. 848 946.